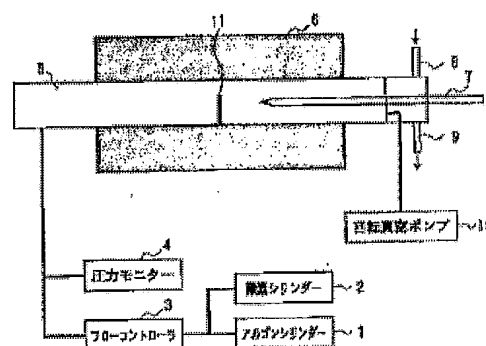


METHOD FOR MANUFACTURING NANOWIRE OF SILICON OXIDE**Publication number:** JP2002154819**Publication date:** 2002-05-28**Inventor:** SEKI KEIHATSU; MASUMOTO YASUAKI**Applicant:** JAPAN SCIENCE & TECH CORP**Classification:****- International:** G02B6/13; B82B3/00; C01B33/12; G02B6/13; B82B3/00; C01B33/00; (IPC1-7): C01B33/12; B82B3/00; G02B6/13**- European:****Application number:** JP20000342408 20001109**Priority number(s):** JP20000342408 20001109[Report a data error here](#)**Abstract of JP2002154819**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a nanowire of silicon oxide, by which the crystalline silicon oxide nanowire useful as an optical device material is easily manufactured with a low cost in great quantities. **SOLUTION:** An Si plate 11 having 13 mm diameter and about 1 mm thickness is formed from fine powder of silicon, silicon and a metallic catalyst or silicon and silicon dioxide by pressing at 6.0×10^7 kg/m². The resultant Si plate 11 is placed on the center part of a quartz pipe chamber 5 of a tubular electric furnace 6 and the temperature of the electric furnace 6 is raised while letting cooling water flow on a copper rod 7 and exhausting gas by a rotary vacuum pump 10. After the temperature of the electric furnace 6 reaches 400 deg.C, gaseous argon is charged into the quartz tube chamber 5. The flow rate of gaseous argon is controlled to 50-80 sec.m and the pressure in the quartz tube chamber 5 is controlled to 30-80 Pa. After about 1 hr and the temperature of the electric furnace 6 reaches growing temperature of 1,200 deg.C, the growth of a specimen is performed for 2 hr under a stabilized condition of the flow rate of gaseous argon, the pressure in the quartz tube chamber 5 and the temperature of the electric furnace 6. After that, the electric furnace 6 is naturally cooled to room temperature.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-154819

(P2002-154819A)

(43) 公開日 平成14年5月28日 (2002.5.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 1 B 33/12

C 0 1 B 33/12

Z 2 H 0 4 7

B 8 2 B 3/00

B 8 2 B 3/00

4 G 0 7 2

G 0 2 B 6/13

G 0 2 B 6/12

M

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2000-342408 (P2000-342408)

(22) 出願日

平成12年11月9日 (2000.11.9)

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72) 発明者 威 継発

茨城県つくば市竹園3-24-1 512棟
406号

(72) 発明者 舩本 泰章

茨城県龍ヶ崎市松葉6-11-6

(74) 代理人 100089635

弁理士 清水 守

Fターム(参考) 2H047 QA04

4G072 AA26 BB04 BB05 GG01 HH01

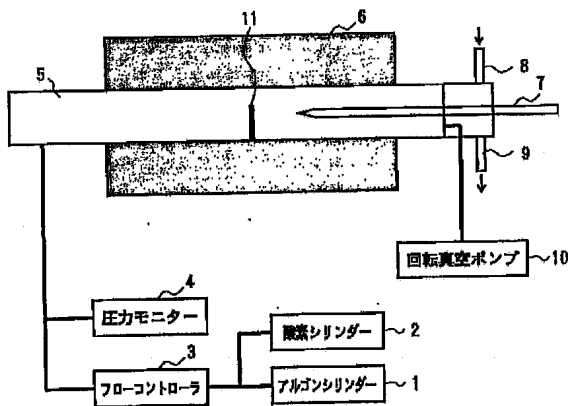
HH14 MM36 TT01 UU01 UU03

(54) 【発明の名称】 酸化珪素のナノワイヤの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光学素子材料として有用な結晶質酸化珪素ナノワイヤを、容易に、しかも低コストで大量に製造することができる酸化珪素のナノワイヤの製造方法を提供する。

【解決手段】 珪素、珪素と金属触媒又は珪素と二酸化珪素の微細粉末から、室温で $6.0 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ の圧力で直径13mmで厚さ約1mmのSi板11を作製した。そこで、得られたSi板11を、管状電気炉6の石英管室5の中心部に置き、銅棒7に冷却水を流し、回転真空ポンプ10で排気しながら、電気炉6の温度を上げた。電気炉6が400℃になってから、Arガスを石英管室5に入れた。Arガス流量は50~80 sccmで、石英管室5の圧力は30~80 Paに調整した。そして、約1時間後、電気炉6が1200℃の成長温度になって、そのときArガスの流量、石英管室5の圧力と電気炉6の温度が安定した条件下で2時間の試料成長を行わせた。それから、電気炉6を自然に室温まで冷却した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 珪素、珪素と金属触媒又は珪素と二酸化珪素の微細粉末原料を封入管を有する電気炉内にセットし、前記電気炉により1150～1250℃にして前記微細粉末原料を熱蒸発させ、酸化珪素のナノワイヤを生成させることを特徴とする酸化珪素のナノワイヤの製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記電気炉の温度制御により、前記微細粉末原料から得られる酸化珪素ナノワイヤの平均直径を70nmから1.4μmの範囲に制御可能とすることを特徴とする酸化珪素のナノワイヤの製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記封入管の酸素欠乏雰囲気中で前記珪素又は珪素と金属触媒の微細粉末原料から一酸化珪素ナノワイヤを得ることを特徴とする酸化珪素のナノワイヤの製造方法。

【請求項4】 請求項3記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記微細粉末原料中に二酸化珪素の微細粉末を混入することにより二酸化珪素ナノワイヤを得ることを特徴とする酸化珪素のナノワイヤの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化珪素ナノワイヤとシリコンナノワイヤの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、光通信、光電集積回路、原子間力走査顕微鏡、走査近接場光学顕微鏡、発光源などに用いられる可視光に透明な酸化珪素ナノワイヤ、シリコンナノワイヤを、容易にかつ低コストで大量に製造することを可能とする酸化珪素ナノワイヤの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】酸化珪素（化学量論組成 SiO_2 、 SiO そして非化学量論組成 SiO_x ）は重要な光学材料の一つとして知られている。酸化珪素のナノワイヤは高密度光電集積回路の製造、及び低コストの原子間力走査顕微鏡、走査近接場光学顕微鏡の探針素子の製造に应用可能と考えられる。

【0003】この酸化珪素のナノワイヤは、従来では、(1) Siと SiO_2 粉末を出発原料とし、1200℃のレーザー蒸発による方法〔D. P. Yu, Q. L. Hang, Y. Ding, H. Z. Zhang, Z. G. Bai, J. J. Wang, Y. H. Zou, W. Qian, G. C. Xiong, and S. Q. Feng, Appl. Phys. Lett. 73, 3076 (1998).〕; (2) カーボンナノチューブ〔B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, E. M. Vogel, L. Basumallick and C. N. R. Rao, J. Mater. Res. 12, 604 (1997)〕、ナノ細胞膜〔B. B. Lakshmi, P. K. Dorhout and C. R. Martin, Chem. Mater. 9, 857 (1997)〕、またはゾル・ゲル〔M. Zhang, Y. Bando and K. Wada, J. Mater. Res. 15, 387 (2000)〕のテンプレート(template)を用いる合成法、等々により製造されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記(1)の方法の場合には、高価なレーザー装置が必要である。上記(2)の方法は、低温で進行する反応であり、反応に長時間を要し、副生成物も多く、収率もあまり高くない。またテンプレート材料自体の価格が高く、取り扱い技術が必要であり、全般に高コストである。さらに、これらの方法で製造した SiO_2 ナノワイヤ、ナノチューブはいずれも非結晶質のものであった。材料性能の面から結晶性の良い酸化珪素が期待されている。

【0004】

【0005】本発明は、上記状況に鑑みて、光学素子材料として有用な結晶質酸化珪素ナノワイヤを、容易に、しかも低コストで大量に製造することができる酸化珪素のナノワイヤの製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、珪素、珪素と金属触媒又は珪素と二酸化珪素の微細粉末原料を封入管を有する電気炉内にセットし、前記電気炉により1150～1250℃にして前記微細粉末原料を熱蒸発させ、酸化珪素のナノワイヤを生成させることを特徴とする。

〔2〕上記〔1〕記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記電気炉の温度制御により、前記微細粉末原料から得られる酸化珪素ナノワイヤの平均直径を70nmから1.4μmの範囲に制御可能とすることを特徴とする。

〔3〕上記〔1〕記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記封入管の酸素欠乏雰囲気中で前記珪素又は珪素と金属触媒の微細粉末原料から一酸化珪素ナノワイヤを得ることを特徴とする。

〔4〕上記〔3〕記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記微細粉末原料中に二酸化珪素の微細粉末を混入することにより二酸化珪素ナノワイヤを得ることを特徴とする。

【0008】〔3〕上記〔1〕記載の酸化珪素のナノワイヤの製造方法において、前記封入管の酸素欠乏雰囲気中で前記珪素又は珪素と金属触媒の微細粉末原料から一酸化珪素ナノワイヤを得ることを特徴とする。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0011】図1は本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤの製造のための装置の構成図である。

【0012】この図において、1はアルゴンシリンダ

一、2は酸素シリンダー、3はフローコントローラ、4は圧力モニター、5は石英管室、6は管状電気炉、7は銅棒、8は冷却水導入口、9は冷却水排出口、10は回転真空ポンプ、11はSi板である。

【0013】まず、Siと触媒金属である、Fe、Ni、Coの粉末（粒子サイズが30nmから3μmまで）20gをAl₂O₃ ボールミル容器に入れて、Arガス雰囲気中で封じてから、室温で粉末の混合と粉碎の処理をすることを6～12時間行った。処理した粉末は、図2に示すように、透過電子顕微鏡による観察によって、粒径30～300nmの粒子により構成されていることを確認した。

【0014】次に、上述の処理で得られた粉末から、室温で $6.0 \times 10^7 \text{ kg/m}^2$ の圧力で直径13mmで厚さ約1mmのSi板を作製した。次いで、図1に示すように、得られたSi板11を、管状電気炉6の石英管室5の中心部に置き、銅棒7に冷却水を流し、回転真空ポンプ10で排気しながら、電気炉6の温度を上げた。電気炉6が400℃になってから、Arガスを石英管室5に入れた。Arガス流量は50～80sccmで、石英管室5の圧力は30～80Paに調整した。

【0015】次に、約1時間後、電気炉6が1200℃の成長温度になって、そのときArガスの流量、石英管室5の圧力と電気炉6の温度が安定した条件下で2時間の試料成長を行わせた。それから、電気炉6を自然に室温まで冷却した。

【0016】以上のように構成することにより、Si板11の表面とSi板11近くの石英管壁に白色のウールのような産物ができた。

【0017】得られた物質は、図3に示すように、SEM観察、図4に示すように、TEM観察により平均直径80nm～1.4μm、長さ0.8mmに至るワイヤであることを確認した。また、図5に示すように、X線回折によると、データベースにある回折図形とよく対応しており、目的の物質が合成されたことが確かめられた。さらに、図6に示すように、EDXスペクトル観察により、化学定量的のよい酸化珪素（Si：O＝0.52：0.48）であることを確認した。

【0018】さらに、成長温度を変える、或いはSi板11が石英管室5の中心部に離れるように置くと、成長したワイヤの平均直径が変わることを確認した。

【0019】さらに、原料板がSiとSiO₂（分子組成比70％：30％）の場合では上述の成長方法で、SiO₂ ナノワイヤを成長したことを確認した。

【0020】上述の製造方法で酸化珪素のナノワイヤが得られた一方、銅棒7の先端付近の石英管壁に茶黄色の産物が同時に得られた。これらの物質は、図7に示すTEMと図8に示すEDXでの分析により、表面が酸化物で囲まれたSiナノワイヤ（Si：O＝0.83：0.17）であることを確認した。

【0021】すなわち、酸化珪素ナノワイヤを製造すると同時に、副産物としてシリコンナノワイヤ（直径20～40nm）を量産することができる。

【0022】さらに、このナノワイヤ製造方法はゲルマニウム（Ge）、ゲルマニウムと金属触媒又はゲルマニウムと二酸化ゲルマニウムの微細粉末原料から、750～850℃に熱蒸発させることによる酸化ゲルマニウムとゲルマニウムナノワイヤの製造に適用できると考えられる。

【0023】このように、本発明によれば、酸化珪素のナノワイヤとシリコンナノワイヤを、同時に、しかも低コストで大量生産することができる。

【0024】ところで、酸化珪素は重要な光学材料であり、本発明による低コスト高効率で大量生産の可能な技術が用いられるようになれば、走査原子間力顕微鏡（AFM）及び走査近接場光学顕微鏡（SNOM）の探針素子、光通信デバイス素子、光集積回路素子、光電集積回路中の絶縁素子などのデバイスの製造技術に波及し、技術進歩を促進すると考えられる。

【0025】このように、酸化珪素のナノワイヤとシリコンナノワイヤを同時に低コストで大量生産することができる。

【0026】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0027】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、酸化珪素のナノワイヤが低コスト高効率で大量生産できるようにしたので、走査原子間力顕微鏡（AFM）及び走査近接場光学顕微鏡（SNOM）の探針素子、光通信デバイス素子、光集積回路素子、光電集積回路中の絶縁素子などのデバイスの製造技術に波及し、技術進歩を促進することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤの製造のための装置の構成図である。

【図2】本発明の実施例を示す微細粉末の透過電子顕微鏡による観察結果を示す図である。

【図3】本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤのSEM観察結果を示す図である。

【図4】本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤのTEM観察結果を示す図である。

【図5】本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤのX線回折による結果を示す図である。

【図6】本発明の実施例を示す酸化珪素のナノワイヤのEDXスペクトル観察による結果を示す図である。

【図7】本発明の実施例を示す表面酸化された珪素のナノワイヤのTEM観察による結果を示す図である。

【図8】本発明の実施例を示す表面酸化された酸化珪素

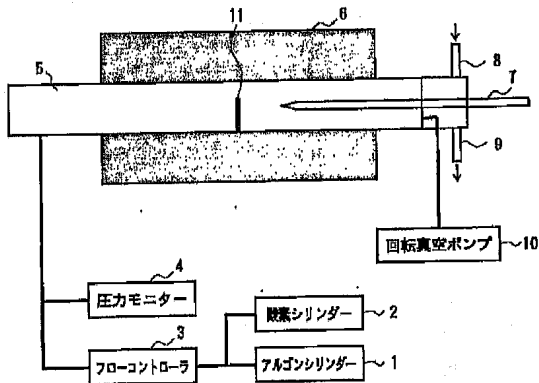
のナノワイヤのEDXでの分析結果を示す図である。

【符号の説明】

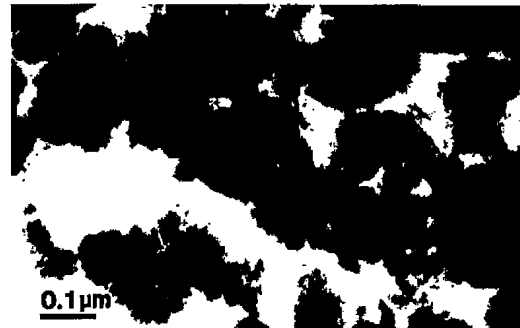
- 1 アルゴンシリンダー
- 2 酸素シリンダー
- 3 フローコントローラ
- 4 圧力モニター
- 5 石英管室

- 6 管状電気炉
- 7 銅棒
- 8 冷却水導入口
- 9 冷却水排出口
- 10 回転真空ポンプ
- 11 Si板

【図1】



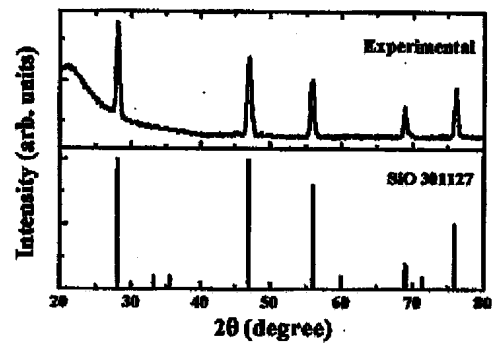
【図2】



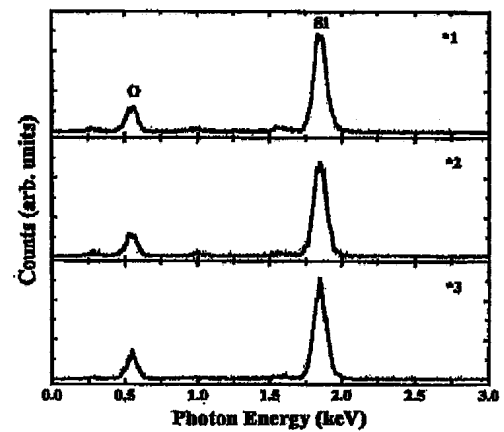
【図4】



【図5】

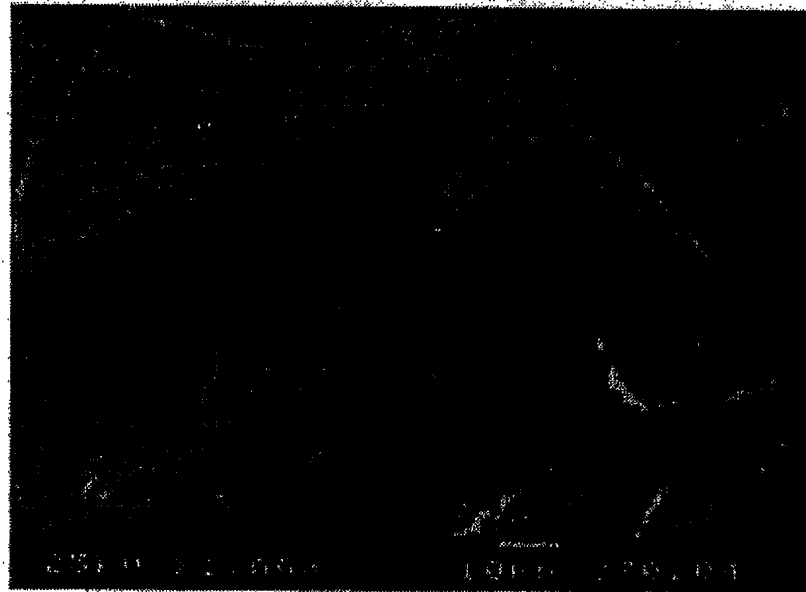


【図6】

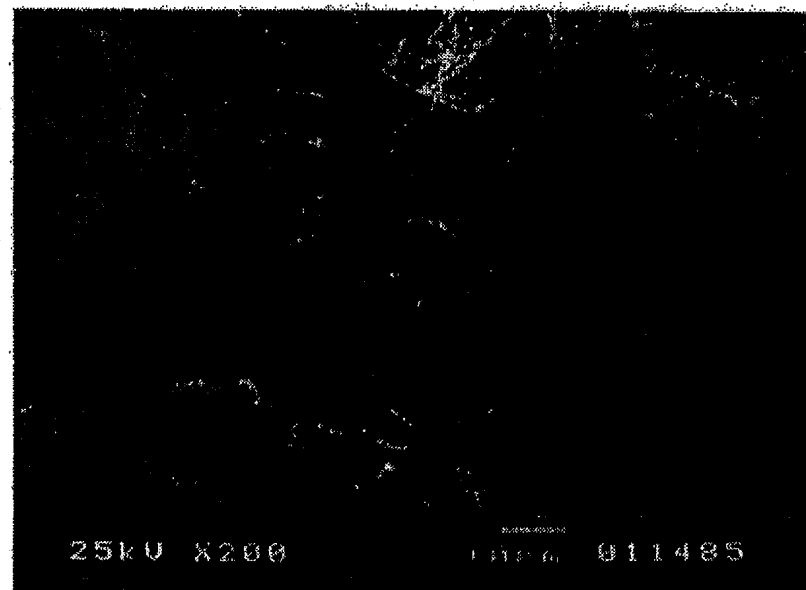


【图3】

(a)



(b)



【図7】



【図8】

